

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 99/07847

REC'D 09 DEC 1999	
WIPO	PCT

Bescheinigung

4 #5

Die L. Brüggemann KG in Heilbronn/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen stabilisierte Polyamidzusammensetzung"

am 15. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayr

Aktenzeichen: 198 47 627.2

Mit Kupferkomplexen und organischen
Halogenverbindungen stabilisierte
Polyamidzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polyamidzusammensetzungen.

Polymere werden in der Hitze leicht durch Oxidation abgebaut, was zur Versprödung des Materials und zum mechanischen Versagen der daraus hergestellten Produkte führt. Man setzt daher bestimmte chemische Verbindungen zu, die den Versprödungszeitpunkt in unterschiedlicher Wirksamkeit hinausschieben können. Diese sogenannten Antioxidantien sind meistens auf Basis von Phenol- Amin- oder Phosphor-Derivaten aufgebaut. Spezielle Varianten von Antioxidantien sind auch bei Polyamiden im Einsatz. Die hierbei besonders wirksame Stoffklasse, die bei anderen Polymeren keine Wirksamkeit hat, sind die sogenannten Kupferstabilisatoren.

Derartige Stabilisierungssysteme sind seit langem bekannt und werden in großem Maße bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt, z.B. für Polyamidfasern, aus denen Reifencord hergestellt wird, sowie für Polyamidspritzgußteile für technische Anwendung, besonders im Maschinenbau (PKW) und der Elektroindustrie (Schalter, Leiterplatten).

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten, nämlich einem Gemisch von Kupferverbindungen und speziellen Halogensalzen. Die üblichen Kupferverbindungen sind die Kupfer(I)halogenide sowie Kupfersalze, wie Kupferacetat, Kupfersulfat oder Kupferstearat, und die Kupferkomplexe, beispielsweise Kupferacetylacetonat. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, müssen Halogenverbindungen in großem Überschuß zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid aber auch

Kaliumbromid. Die verwendete Menge ist dabei üblicherweise so gewählt, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 5-15 beträgt. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer, d.h. 150 bis 3000 ppm Halogen.

Diese Kupferstabilisatoren führen zu stabilisierten Polyamidprodukten, die kurzfristig von 150 bis 180°C thermisch belastet werden können, ohne daß durch Luftsauerstoff bis zur Versprödung abgebaut wird. Die Haltbarkeit bei 150°C kann 1000 bis 2000 Stunden bis zum Abfall der mechanischen Eigenschaftswerte auf 50% des Ausgangswertes betragen.

Allerdings weisen die herkömmlichen Kupferstabilisatorsysteme einige schwerwiegende Nachteile auf.

Polyamide nehmen im Gebrauchszustand (konditioniert) ca. 3% Wasser auf. Dadurch werden bei Temperaturwechseln wasserlösliche Bestandteile aus dem Polyamid an die Oberfläche extrahiert, was zu einer Belagsbildung führt. Werden nun Kupfer-, Kalium- oder andere lösliche Halogenide eingesetzt, kommen diese an die Oberfläche und bilden einen hygroskopischen, meist sauer reagierenden Belag. Hierdurch wird die Kriechstromfestigkeit beeinträchtigt. Bei elektrischen Bauteilen kann es hierdurch zum Versagen kommen. Beim Kontakt mit Metallen kommt es an diesen Kontaktstellen zu verstärkter Korrosion. Auflagen der Auto- und Elektroindustrie im Hinblick auf Kriechstromfestigkeit lassen sich so nur noch schwer erfüllen.

Bei der Herstellung stabilisierter Polyamide muß unbedingt darauf geachtet werden, daß die zum Einsatz kommenden Stabilisatoren sehr feinteilig sind und sehr gleichmäßig in die Polyamidmasse eingearbeitet werden. Ein Problem stellt hierbei die Agglomerationsneigung der üblicherweise verwendeten Stoffe dar. Die Ausgangsrohstoffe müssen daher feinvermahlen und gegen Reagglomeration geschützt werden. Die Zugabe selber läßt sich bei den üblicherweise verwendeten geringen Mengen nur schwer kontrollieren, daher wird meistens ein Vorkonzentrat

(Masterbatch) hergestellt, das dann zugegeben wird. Auch dann ist eine derartige heterogene Vermischung von festen Partikeln in einer Schmelze nie optimal,

verglichen mit dem hypothetischen Fall, daß der Stabilisator selbst unter den Verarbeitungsbedingungen aufschmelzen würde und homogen verteilbar wäre. Die kristallinen Partikel der Stabilisatorsalze beeinflussen die physikalischen Kennwerte der Polyamide auch dann negativ, wenn sie sehr fein verteilt sind. Dies beruht nicht nur auf möglichen Inhomogenitäten bei der Verteilung, sondern auch darauf, daß feine Partikel in Polyamiden als Kristallisationskeime wirken und so eine erhöhte Kristallinität in Polymeren hervorrufen, was zu teilweise unerwünschten Nebenwirkungen führt. So kann die Schlagzähigkeit um 20 bis 30% gegenüber dem Ausgangswert der nicht stabilisierten Polyamidzusammensetzung abfallen.

Kupferverbindungen rufen weiterhin in Polyamiden nach deren Konditionierung meist eine blaue oder grünliche Verfärbung hervor. Bei glasfaserverstärkten Typen kann durch die starke Scherung bei der Verarbeitung zusätzlich eine Braunverfärbung durch die Bildung von Kupferoxid auftreten. Besonders störend sind die während eines Produktionszyklus auftretenden Farbschwankungen, was den Einsatz so hergestellter Compounds für farbneutrale oder bunt eingefärbte Produkte nicht oder nur eingeschränkt zuläßt. Deswegen werden solche Polyamidtypen überwiegend schwarz eingefärbt eingesetzt.

Kupfersalz/Halogensalz-Stabilisatoren werden oft schon während der Polymerisation als wäßrige Lösung zugegeben, um so die Dispergierung zu optimieren. Ein Nachteil ist hierbei aber, daß es zu Ablagerungen von metallischem Kupfer oder Kupfer-oxiden an den Metalloberflächen der Kessel und der Schmelzaustragungsextruder kommt, wodurch es zu Farbschwankungen und dadurch zu Produktionsunterbrechungen kommt. Beim Faserspinnen treten ferner häufig Ablagerungen an den Düsen auf, was zu Abrissen und zu zusätzlichen Stillstandszeiten führt.

Weiterhin ist die Haltbarkeit der mit konventionellen Stabilisatoren stabilisierten Polyamide bei Temperaturen oberhalb von 150°C nicht ausreichend.

Im Hinblick auf diese Nachteile wurden verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen.

So offenbaren die DE-A-1237309, DE-A-1245591, DE-A-1259094 und die NL-A-6501290 die Verwendung von Kupferphosphinkomplexen zur Stabilisierung von Polyamiden. Diese Stabilisatoren dienen dabei der verbesserten Wärmestabilisierung. Die DE-A-1245591 und die DE-A-1259094 offenbaren darüberhinaus, daß die Stabilisatorwirkung der Kupferphosphinkomplexe durch Zusatz von Iodsalzen verbessert werden kann.

Diese Stabilisatorsysteme sind allerdings immer noch nachteilig im Hinblick auf Kriechstromfestigkeit, Wärmestabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C sowie Extraktionsstabilität.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung anzugeben, die die oben genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimida-zolverbindung sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, umfassend das Mischen mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimida-zolverbindung sowie mindestens einer organischen Halogenverbindung mit mindestens einem Polyamid.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung enthalten ist, welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße stabilisierte Polyamidzusammensetzung in der Lage ist, die Nachteile des Standes der Technik weitgehend zu vermeiden. Die Nachteile des Standes der Technik, d.h. mangelnde Kriechstromfestigkeit, ungenügende Dauerstabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C sowie unerwünschte Verfärbung des stabilisierten Polyamidproduktes, treten bei der erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzung nicht oder nur in verschwindend geringem Maße auf.

Erfindungsgemäß können alle üblichen Polyamide eingesetzt werden. Polyamide sind Polymere mit wiederkehrenden Carbonamidgruppen

-CO-NH- in der Hauptkette. Sie bilden sich aus

(a) Aminocarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, z.B. Lactamen; oder aus

(b) Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten.

Durch Variationen der Monomerbausteine sind Polyamide in großer Vielfalt zugänglich. Die wichtigsten Vertreter sind Polyamid 6 aus ε-Caprolactam, Polyamid 66 aus Hexamethylen-diamin und Adipinsäure, Polyamid 610 und 612, Polyamid 11, Polyamid 12, PACM-12 sowie Polyamid 6-3-T und die Aramide.

Erfindungsgemäß können aber auch alle weiteren Polyamide stabilisiert werden, beispielsweise Copolyamide oder Blockcopolymeren von Polyamiden mit Polyester. Es ist auch möglich Blends aus Polyamiden mit anderen Polymeren zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind dabei Polyamid 6 sowie Polyamid 66.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komplexe des Kupfers werden üblicherweise durch Reaktion von Kupfer(I)ionen mit den Phosphin- bzw. Mercaptobenzimidazolverbindungen gebildet. Beispielsweise können diese Komplexe durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit einem in Chloroform suspendierten Kupfer(I)halogenid erhalten werden (G. Kosta, E. Reisenhofer und L. Stafani, J. Inorg. Nukl. Chem. 27 (1965) 2581). Es ist aber auch möglich, Kupfer(II)verbindungen mit Triphenylphosphin reduktiv umzusetzen, um so die Kupfer(I)additionsverbindungen zu erhalten (F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).

Die erfindungsgemäß verwendeten Komplexe können aber auch durch jedes weitere geeignete Verfahren hergestellt werden. Geeignete Kupferverbindungen zur Herstellung dieser Komplexe sind die Kupfer(I)-oder Kupfer(II)salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren. Beispiele für geeignete Kupfersalze sind Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)acetat oder Kupfer(II)stearat.

Besonders bevorzugt sind dabei Kupfer(I)iodid sowie Kupfer(I)cyanid.

Prinzipiell sind alle Alkyl- oder Arylphosphine geeignet. Beispiele erfindungsgemäß einsetzbarer Phosphine sind Triphenylphosphin sowie die substituierten Triphenylphosphine, Trialkylphosphine, aber auch Diarylphosphine sind einsetzbar. Ein Beispiel eine geeigneten Trialkylphosphins ist Tris-(n-butyl)phosphin. Triphenylphosphin ist aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht bevorzugt. Generell sind aber die Triphenylphosphinkomplexe stabiler als die Trialkylphosphinkomplexe.

Beispiele geeigneter Komplexe lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3 \text{X}]$, $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{X}]_4$ sowie $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, wobei X ausgewählt ist aus Cl, Br, I, CN, SCN oder 2-MBI.

Erfindungsgemäß einsetzbare Komplexe können aber auch zusätzlich noch weitere Komplexliganden enthalten. Beispiele davon sind Bipyridyl (z.B. $\text{CuX}(\text{PPh}_3)(\text{bipy})$, wobei X Cl, Br oder I ist), Bichinolin (z.B. $\text{CuX}(\text{PPh}_3)(\text{biquin})$, wobei X Cl, Br oder I ist) sowie 1,10-Phenanthrolin, o-Phenylbis(dimethylarsin), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und Terpyridyl.

Diese Komplexe sind im allgemeinen elektrisch nicht leitend und diamagnetisch. Sie sind üblicherweise farblos und fallen als wasserunlösliche Kristalle an, die unzersetzt schmelzen. In polaren organischen Lösungsmitteln, wie DMF, Chloroform und heißem Ethanol, sind die Komplexe leicht löslich. Die Schmelzpunkte dieser Komplexe liegen im Bereich von 150 bis 170°C. Die tetrameren Kupferkomplexe haben deutlich höhere Schmelzpunkte von 210 bis 270°C. Bevorzugt sind Cu-Komplexe mit möglichst wenig Phosphinliganden, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus. Bevorzugt sind daher insbesondere die tetrameren Komplexe.

Die organische Halogenverbindung kann irgendeine organische Halogenverbindung sein. Im Hinblick auf Verarbeitungsstabilität sowie zur Verhinderung von Versprödung durch Austreten der organischen Halogenverbindung aus der stabilisierten Polyamidzusammensetzung sollte das Molekulargewicht der organischen Halogenverbindung so gewählt sein, daß die Verbindung nicht zu leicht flüchtig ist. Eine nicht zu geringe Flüchtigkeit ist auch vorteilhaft im Hinblick auf Arbeitsplatzsicherheit sowie im Hinblick auf die toxikologische Einordnung der stabilisierten Polyamidzusammensetzungen. Solch leicht flüchtige organische Halogenverbindungen weisen darüberhinaus eine nachteilige starke Verfärbungsneigung auf, obwohl auch sie die sonstigen Stabilisatoranforderungen erfüllen.

Bevorzugt als organische Halogenverbindungen sind insbesondere bromhaltige Verbindungen und/oder aromatische Verbindungen.

Im allgemeinen sind aber alle organischen Halogenverbindungen verwendbar. Beispiele geeigneter organischer Halogenverbindungen sind aromatische Verbindungen, wie Dekabromdiphenyl, Dekabromdiphenolether, chlorierte bzw. bromierte Styrololigomere,

Polydibromstyrol, Tetrabrombisphenol-A, Tetrabisphenol-A-Derivate, wie beispielsweise Epoxyderivate, wie BEB 6000 sowie BEB 500C deren Formeln unten gezeigt sind,

sowie chlorierte Dimethanodibenzo(a,e)cyclooctenderivate. Beispiele geeigneter aliphatischer Verbindungen sind Chlorparaffin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen oder Fluorkautschuk.

Geeignet sind auch organische Verbindungen, die weitere Heteroatome enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind halogenierte aliphatische Phosphate, halogenierte aromatische Phosphate sowie halogenhaltige organische Verbindungen, die Schwefel oder Stickstoffatome aufweisen. Beispiele geeigneter Phosphate sind Tris(tribromneopentyl)phosphat (Phosphat 1) sowie Dibromdioxaphosphorinanderivate und chlorhaltige Polyphosphonate.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Liegen Kohlenstoff-Halogenbindungen im Komplex des Kupfers vor, so sind sie bevorzugt Kohlenstoff-Brombindungen. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Verbindungen die TPP-Br₆ oder 2-MBI-Br₂ enthalten, insbesondere TPP-Br₆/CuJ. Prinzipiell sind aber alle zuvor beschriebenen Phosphine und Komplexliganden auch hier verwendbar, unter der Voraussetzung, daß die Phosphine halogeniert sind.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen gegenüber den bekannten stabilisierten Polyamiden einige wesentliche Vorteile auf.

Die Menge an Kupferkomplex, die in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verwendet wird, ist nicht beschränkt, solange die mechanischen Eigenschaften des Polyamids nicht negativ beeinträchtigt werden. Überlicherweise liegt sie zwischen 10 und 1000 ppm Kupfer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Bevorzugt werden 20 bis 700, insbesondere bevorzugt 50 bis 150 ppm Kupfer eingesetzt.

Die Zugabemenge für die halogenhaltige organische Verbindung unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Üblicherweise werden solche Mengen zugegeben, daß 50

bis 30.000 ppm Halogen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10.000, insbesondere bevorzugt 500 bis 1.500 ppm Halogen eingesetzt.

So ergibt sich im allgemeinen ein Verhältnis von Kupfer zu Halogen in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen von 1:1 bis 1:3000. Bevorzugt ist der Bereich von 1:2 bis 1:100, insbesondere bevorzugt von 1:5 bis 1:15 (jeweils Molverhältnis).

Höhere Zugaben führen im allgemeinen zu keiner Verbesserung der Stabilisatorwirkung, Polyamide mit mehr als 5% halogenierten organischen Verbindungen weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf. Sie zeigen vermehrte Spaltung von Polymerketten, was zu vorzeitiger Versprödung der Bauteile und starker Verfärbung führt. Bevorzugt liegt der Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen bei weniger als 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%.

Zunächst ist die Wärmestabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C stark verbessert. Weiterhin sind die stabilisierenden Komponenten nicht in Wasser löslich, d.h. auch nicht mit Wasser extrahierbar. Dadurch haben die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen gegenüber salzhaltigen Stabilisatoren den Vorteil, daß sie in Polyamiden für elektrische Bauteile eingesetzt werden können. Da keine Salze, die die Leitfähigkeit erhöhen würden, vorhanden sind oder während der Gebrauchsdauer an die Oberfläche der Bauteile kommen können, sind die Bedingungen einer hohen Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert) und hohen Durchschlagfestigkeit, wie sie von naturreinen Polyamiden erfüllt werden, auch durch die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfüllt.

Die Kriechstromfestigkeit, die als CTI-Wert bestimmt wird, wird durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stark verbessert. Dadurch wird der Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen auf Bauteile ausgeweitet, die im Bereich der Elektro- bzw. Elektronikindustrie eingesetzt werden.

Polyamide für elektrische Bauteile sollten CTI-Werte von 600, mindestens aber 550 aufweisen. Dieser Wert wird von reinem Polyamid erreicht. Der CTI-Wert wird in Übereinstimmung mit der DIN-IEC 112 bestimmt.

Bei Verwendung herkömmlicher Kupfer/Halogensalzstabilisatorsysteme kommt es dagegen häufig zu Ausfällen durch Kurzschlüsse, besonders auch auf Grund der zunehmenden Miniaturisierung im Apparatebau. Gleichzeitig wird eine sehr gute Versprödungsstabilität bei Dauerwärmelastung verlangt, die bei Polyamiden bislang nicht gleichzeitig mit der hohen Kriechstromfestigkeit erreicht werden konnte.

Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole, Phosphite oder Amine, die die elektrischen Anforderungen erfüllen, ergeben nicht die erforderliche Langzeitstabilität.

Diese konnte nur durch KJ- oder KBr-haltige Stabilisatoren erhalten werden. Man konnte also zur Erreichung der geforderten Dauerwärmestabilität nicht auf diese herkömmlichen Kupferstabilisatoren verzichten, obwohl die Anforderung an die elektrischen Eigenschaften nicht erfüllbar waren. Durch die erfindungsgemäßen

Polyamidzusammensetzungen sind auch diese gestiegenen Anforderungen erfüllbar.

Die elektrischen Eigenschaften der Polyamide verändern sich durch die Zugabe der stabilisierenden Komponenten nicht, während gleichzeitig die erforderliche Dauerwärmestabilität erreicht wird.

Die stabilisierenden Komponenten lösen sich bei der Verarbeitung sehr gut in der Polyamidschmelze auf, d.h. es erfolgt eine sehr gute Dispergierung und homogene

Verteilung. Das vereinfacht die Herstellung dieser Polyamidzusammensetzungen.

Gleichzeitig sind die stabilisierenden Komponenten sehr gut mit allen Arten an

Polyamiden verträglich. So kommt es nicht zu Ausblühungen an den

Kunststoffverarbeitungsanlagen (Düsen, Schnecken, Formen) sowie an den

gefertigten Kunststoffteilen bzw. -fasern. Zusätzlich führt diese sehr gute Dispersion zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit, im Vergleich mit konventionellen Salzstabilisatoren, beispielsweise CuJ, KJ, KBr.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen praktisch

keine Verfärbung durch die stabilisierenden Komponenten. Hierdurch ist es möglich, mit

Pigmenten eingefärbte Polyamide zu erhalten, ohne daß es zu Farbverschiebungen kommt. Sogar mit TiO_2 -Pigmenten eingefärbte Teile behalten ihr strahlendes Weiß bei.

Dies eröffnet eingefärbten Polyamiden ein zusätzliches Anwendungsfeld dort, wo eine erhöhte Dauerwärmestabilität erforderlich ist, wie sie bislang nur mit herkömmlichen Stabilisatoren annähernd erreichbar war, wo diese aber wegen ihrer verfärbenden Eigenschaften bisher nicht verwendet werden konnten. Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen haben somit den Vorteil, daß sie höhere Dauertemperaturstabilität zeigen als andere stabilisierte Polyamidzusammensetzungen und gegenüber diesen auch wenig oder sogar gar nicht verfärbend sind.

Zur Färbung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich alle üblichen Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Litopone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Chromoxidgrün, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Sienna gebrannt und Graphit.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ist die verbesserte UV-Stabilisierung von Polyamiden. Der Einsatz von herkömmlichen UV-Stabilisatoren, insbesondere von sogenannten HALS (Hindered Aminic Light Stabilizer)-Typen, ergibt eine hervorragende Langzeitstabilisierung von Polyamiden, die im Freien unter Einwirkung von Sonne und Regen eingesetzt werden, wie beispielsweise Fasern für Kunstrasen oder Türgriffe oder Rückspiegelgehäuse bei PKW's, die mit herkömmlichen Systemen bisher nicht zu erreichen war. Herkömmliche Stabilisatorsysteme haben den Nachteil, daß sich bei der Dauerwitterung an der Oberfläche der Polyamidteile ein weißlicher oder gelblicher Belag bildet. Dieser Belag besteht aus wasserextrahierbaren Bestandteilen (Salzen). Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen diesen Nachteil nicht; es bildet sich keinerlei Belag. Außerdem erhält man deutlich längere Standzeiten bis zu einer mechanischen Schädigung der Teile, als es bisher möglich war. Übliche Stabilisatorkombinationen von

HALS-UV-Verbindungen mit Antioxidantien auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen und organischen Phosphiten, die allgemein verwendet werden, erreichen bestenfalls 50% der hier gefundenen Werte.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch hervorragend im Hinblick auf ihre Hydrolysestabilität. Sie sind verbessert in Langzeitstabilität unter sauren und alkalischen Bedingungen, gegenüber Salzlösungen, Glykol-Wasser-Gemischen sowie gegenüber heißen Fetten und Ölen und organischen Lösungsmitteln. Das heißt, der üblicherweise unter diesen Bedingungen schnell auftretende Verlust der mechanischen Festigkeit (Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit) sowie die Versprödungsneigung der Polyamide sind drastisch verringert und die Dauergebrauchsfähigkeit deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können weiterhin ohne Einschränkung mit anderen Additiven kombiniert werden, wie beispielsweise mit Gleitmitteln, Weichmachern, Kristallisations-beschleunigern und Pigmenten, ohne daß der gewünschte Stabilisierungseffekt beeinträchtigt wird. In einigen Fällen werden auch die verwendeten Additive gegen thermischen Abbau und Verfärbung in Polyamiden stabilisiert, d.h. mit Weichmachern, wie BBS, oder Wachsen, wie Montanaten, ausgerüstete Polyamide neigen nicht mehr so stark zur Vergilbung, wenn sie in den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen enthalten sind.

Polyamide, die mit Glasfasern, Glaskugeln, Mineralien oder sonstigen Verstärkungsmitteln ausgerüstet sind, zeigen gegenüber mit herkömmlichen Stabilisatoren stabilisierten Polyamidzusammensetzungen ganz erheblich verbesserte Dauerwärmealterungsstabilität.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen ihre verbesserte Stabilität insbesondere bei der Herstellung von Polyamidfasern. Aufgrund der vollständigen Löslichkeit der stabilisierenden Komponenten sowie der guten Verträglichkeit mit der Polyamidschmelze sind auch hohe Zugaben bis zu 1000 ppm Kupfer und mehr ohne Verarbeitungsprobleme möglich. Bei herkömmlichen

Kupfer/Halogen-salzen-Stabilisatorsystemen ist dies bisher nicht möglich, ohne daß es zu Ablagerungen an den Spinddüsen kommt, wodurch die Fäden beim Spinnen reißen.

Ferner kommt es zu Ablagerungen von Kupferverbindungen, z.B. braunen Kupferoxiden, am Extruder, die sich nur schwer entfernen lassen und ebenfalls zu Produktionsstörungen führen. Bei den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen treten diese Nachteile nicht auf; das Verspinnen der Polyamidschmelze wird in keiner Weise beeinträchtigt. So ist es möglich, das Produktionskampagnen über Tage und sogar mehrere Wochen ohne unliebsame Unterbrechungen durchgeführt werden können. Dies ist ein großer Kostenvorteil bei der Produktion.

Das Spinnen von PA-Fasern erfolgt üblicherweise aus der Schmelze. Dazu wird üblicherweise zunächst das Polyamid aufgeschmolzen, gegebenenfalls mit Additiven versetzt, und dann durch Spinddüsen gepresst. Anschließend erfolgt die Aushärtung der Fasern durch Abkühlen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die, wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind.

Dabei ist es möglich, die Komponenten in üblichen Mischeinrichtungen direkt miteinander zu vermischen, d.h. Polyamid und Stabilisatorkomponente werden miteinander aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt wird allerdings zunächst das Polyamid aufgeschmolzen und anschließend die Stabilisatorkomponente eingemischt. Insbesondere bevorzugt ist es, die Stabilisatorkomponente in Form einer Vormischung (Masterbatch) zum aufgeschmolzenen Polyamid zuzugeben. Dies vereinfacht insbesondere die Dosierung der stabilisierenden Komponenten.

Geeignete Mischvorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und umfassen Mischwalzwerke, diskontinuierlich arbeitende Innenmischer und Knetter, kontinuierlich arbeitende Extruder und Knetter sowie statische Mischer. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Extrudern, sowohl Einschnecken- als auch

Doppelschneckenextruder, die eine gute Vermischung ermöglichen. Dabei wird üblicherweise das Polyamid zunächst im Extruder aufgeschmolzen, die stabilisierende Komponente kann dann durch geeignete Öffnungen eindosiert werden. Diese Verfahren sowie die dazu nötigen Vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig.

Es ist aber auch möglich, die stabilisierenden Komponenten schon bei der Herstellung des Polyamids, d.h. der Monomermischung, zuzusetzen. Dadurch ist eine sehr gute Durchmischung ohne zusätzlichen Mischvorgang möglich, was Herstellungskosten und -zeiten senkt.

Wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ein Vorkonzentrat der stabilisierenden Komponenten verwendet, so kann dieses Vorkonzentrat in diskontinuierlich arbeitenden Mischern, die eine sehr gute, homogene Verteilung ermöglichen, hergestellt werden, beispielsweise in einem Buss-Kneter. Üblicherweise werden aber kontinuierliche Mischer verwendet, wie Doppelschraubenextruder oder ZSK-Extruder. Als Matrixmaterial wird dabei üblicherweise dasselbe Polyamid verwendet, das anschließend mit dem Vorkonzentrat vermischt wird. Es ist aber auch möglich, ein anderes Polyamid oder ein anderes Polymer zu wählen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in den folgenden Beispielen getesteten Prüflinge wurden wie folgt hergestellt und getestet:

Herstellung der Prüfkörper:

Die Stabilisatormischungen sowie Ca-Stearat als Gleitmittel wurden mit Polyamid-Granulat vorgemischt und über einen Extruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang kontinuierlich abgezogen und granuliert. Hierbei betrug die Cu-Konzentration stets 100 ppm, die Halogenkonzentration ca. 1000 ppm (0,1%) und die Ca-Stearat-Konzentration 0,3%. Nach dem Trocknen wurden aus den Granulaten auf einer

Spritzgießmaschine Norm-Prüfstäbe zur Bestimmung der Schlagzähigkeit (DIN 53453) und der Biegefestigkeit (DIN 53452) hergestellt.

Wärmealterung: DIN 53497, DIN 53446

In Wärmeumlaufschränken wurden die oben beschriebenen Prüfstäbe bei 130, 150 und 165°C solange aufbewahrt und gealtert, bis die Meßwerte bis unter 50% der Ausgangswerte abgefallen waren. Der Zeitraum bis zum Erreichen dieses Zustandes wird als Halbwertszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Wärmealterungsstabilität des Polyamids und damit auch für die Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren. Da Polyamide unstabilisiert sehr schnell vergilben und verspröden (24 h bei 150°C) ist eine Verwendung ohne Stabilisierung in vielen technischen Anwendungen nicht möglich.

Kriechstromfestigkeit (CTI-Werte):

Es wurden aus den oben beschriebenen Granulaten Prüfplättchen von 3x5 cm und 3 mm Dicke auf der Spritzgießmaschine hergestellt und gemäß der DIN-Norm IEC-112 geprüft.

Farbmessung:

Die Verfärbung der Prüfplättchen wurde optisch beurteilt, zusätzlich wurde die Farbtintensität durch die Messung des Helligkeitswerts bestimmt (DIN 6174; DIN 5033, Teil 1-7).

Beispiel 1:

Stabilisierung von PA6 Natur, Wärmealterungsversuche bei 150°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen. Messung der Schlagzähigkeit bis zum Abfall auf den 50% Wert der Ausgangszähigkeit (Halbwertszeitmessung); Messung der Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert), Farbe Spritzfrisch und nach Konditionierung.

Tabelle 1

Typ	Zusammensetzung	Halbwerts- zeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
1	Vergleich	PA6 Natur	24	600	farblos
2	Vergleich	Cu/KJ	1100	450	farblos
3	Vergleich	Kupferacetat/KBr	750	400	farblos
4	Vergleich	Kupferstearat/KJ	800	450	gelblich
5	Vergleich	TPP-CuCN	700	600	farblos
6	Vergleich	MBI-CuCl ₂	500	600	gelbstich
7	Vergleich	TPP-CuJ/Phosphat 1	1400	600	fast farblos
8	Vergleich	TPP-CuJ/PDBS	1200	600	fast farblos
9	Vergleich	TPP-CuCN/ Phosphat 1	1400	600	farblos
10	Vergleich	MBI-CuJ/Phosphat 1	950	600	gelblich
11	Vergleich	TPP-CuJ/ Teflonwachs	550	600	farblos
12	Vergleich	TPP-CuJ/ TBBA-EP-Oligomer 1	1200	600	farblos
13	Vergleich	MBI-CuJ/ TBBA-EP-Oligomer 2	1000	600	farblos
14	Vergleich	TPPBz-CuJ	1200	600	farblos
15	Vergleich	TPP-CuJ/ Chlorparaffin	1100	600	farblos
					dunkelbraun

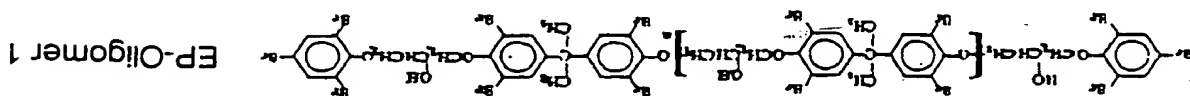
Die Versuche belegen die überlegene Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren, die verbesserte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitig verbesserter thermischer Stabilität zur Verfügung stellen.

(Fortsetzung)

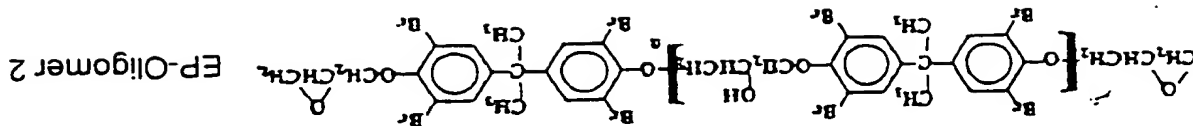
Tab. 1: Farbmessungen an Polyamidprüfkörpern (CIELab-Werte, DIN 6174):

Typ	spritzfrisch			nach Konditionierung		
	Verfärbung	Helligkeit	L-Wert	Verfärbung	Helligkeit	L-Wert
1	farblos	68,2	69,3	farblos	69,3	66,2
2	farblos	68,3	66,2	hellgrün	66,2	-11,7
3	farblos	69,1	68,2	hellblau	68,2	-7,8
4	gelblich	67,5	65,0	blaugrün	65,0	-7,7
5	farblos	69,7	69,8	farblos	69,8	-3,3
6	farblos	69,1	69,9	hellblau	69,9	-7,3
7	farblos	70,2	69,8	gelbgrün	69,8	-6,3
8	farblos	67,3	69,3	blaugrün	69,3	-7,4
9	farblos	69,8	69,3	fast farblos	69,3	-3,5
10	farblos	69,2	71,9	fast farblos	71,9	-5,2
11	farblos	69,7	68,4	hellblau	68,4	-8,8
12	farblos	69,0	69,3	fast farblos	69,3	-7,5
13	farblos	69,3	69,9	gelbgrün	69,9	-6,5
14	farblos	70,2	69,8	hellgrün	69,8	-9,7

BEBS00K



BEBS00K1



Beispiel 2:

Stabilisierung von PA66 Natur, Wärmealterungsversuche bei 165°C, Messungen wie bei Beispiel 1.

Tabelle 2

Typ	Zusammen- setzung	Halbwerts- zeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 Natur	12	600	farblos	farblos
Vergleich	CuJ/KJ	140	450	farblos	hellgrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	90	400	farblos	hellblau
Vergleich	Kupferstearat/KJ	90	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	TPP-CuJ	80	600	farblos	bläulichig
Vergleich	MBI-CuJ	60	600	farblos	gelblich
Erfindung	TPP-CuJ	430	60	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-CuJ/PDBS	180	600	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-Cu _n /Phosphat 1	250	600	farblos	farblos
Erfindung	MBI-CuJ/Phosphat 1	170	600	gelblich	gelblich
Erfindung	TPP-	110	600	farblos	farblos
Erfindung	CuJ/Teflonwachs	110	600	farblos	farblos
Erfindung	TPP-CuJ/Viton	110	600	farblos	farblos
Erfindung	TPP-CuJ/	180	600	farblos	blaugrün
Erfindung	EP-Oligomer 1	180	600	farblos	gelblich
Erfindung	MBJ-CuJ/	180	600	farblos	gelblich
Erfindung	EP-Oligomer 1	220	600	farblos	hellgrün

Ebenso wie in Beispiel 1 zeichnen sich die erfindungsgemäßen Proben durch verbesserte Kriechstromfestigkeit sowie erhöhter thermischer Stabilität aus.

Tabella 3

Typ	Zusammensetzung	Halbwerts-zeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 GF30	120	550	farblos	farblos
Vergleich	CuI/KJ	1200	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	900	400	braun	braun
Erfindung	TPP-CuI/Phosphat 1	1600	550	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-CuI/Teflonwachs	900	550	farblos	farblos

Erfindungsgemäße Proben zeigen wiederum die schon in den Beispielen 1 und 2 aufgezeigten Verbesserungen, insbesondere ist hier aber noch zu sehen, daß erfindungsgemäße Proben eine geringere Verfarbungsneigung aufweisen.

Beispiel 4:

Stabilisierung von PA66 Natur und PA66 GF30 mit Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen. Messung der Ausgangs-Schlagzähigkeiten: Izod-Kerbschlagzähigkeit bei PR66 Natur und Charpy (ungekerbt) bei PA66 GF30

Tabelle 4

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit bei 165°C (h)	Schlagzähigkeit (KJ/m ²)
Vergleich	PA66 GF30	120	45 (Charpy)
Vergleich	CuJ/KJ	1200	35 (Charpy)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	1600	45 (Charpy)
Vergleich	PA66 Natur	12	5,5 (Izod gekerbt)
Vergleich	CuJ/KJ	140	4,0 (Izod gekerbt)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	430	5,5 (Izod gekerbt)

Auch mechanische Eigenschaften von stabilisierten Polyamiden lassen sich durch die Erfindung verbessern.

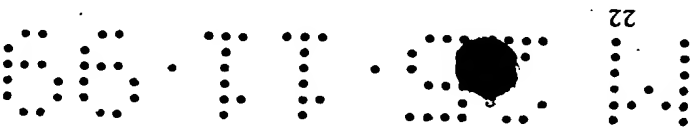
21
 M 25.1.09

Beispiel 5:

Extraktionsstabilität von PA6 und PA66 GF30 in Wasser und Ethanol. Bestimmung
 gemäß DIN 53738 Stabilisierung mit 100 ppm Kupfer und 1000 ppm Halogen.
 Bestimmung des Extraktgehaltes nach 16 Stunden Rückflusssochen.

Tabelle 5

Typ	Zusammensetzung	Extraktmenge (%)	Extraktzusammensetzung
Vergleich/Wasser	PA66 Natur	0,4	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Wasser	CuJ/KJ	0,5	w.o.:KJ,CuJ
Erfindung/Wasser	TPP-CuJ/PDBS	0,3	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Wasser	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,3	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Wasser	PA66 GF30	0,3	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Wasser	CuJ/KJ	0,4	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Wasser	TPP-CuJ/PDBS	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Wasser	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Ethanol	PA6 Natur	0,8	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,9	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,6	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,6	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Ethanol	PA66 GF30	0,6	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,6	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,5	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,5	kein Kupfer oder Halogen



Erfindungsgemäße Proben zeichnen sich durch verbesserte Extraktionsstabilität aus, insbesondere treten keine Kupfer- und/oder Halogenverbindungen aus, was im Hinblick auf Anwendung für Elektronikteile sowie im Kosmetik-, Pharmazie- und Lebensmittelbereich vorteilhaft ist.

Beispiel 6:

Hydrolysestabilisierung von PA66 GF 30, Abfall der mechanischen Werte, (Härte, Biegefestigkeit) nach Lagerung in 100% Glykol, 48 Stunden bei 135°C.

Tabelle 6

Typ	Zusammen- setzung	CTI-Wert	Kugeldruck- härte	Biege- festigkeit	Kugeldruck- härte (nL)	Biegefestig- keit (nL)
Vergleich	CuJ/KJ/KBr	450	141	276	91	130
Erfindung	TPP-CuJ /Phosphat 1	550	139	277	96	135
Erfindung	MBI-CuJ /Phosphat 1	550	136	274	95	136

n.L.: nach Lagerung; Kugeldruckhärte gemessen nach ISO 2039/1; Biegefestigkeit gemessen nach DIN 53456.

Erfindungsgemäße Proben zeichnen sich durch erhöhte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitig verbesserten mechanischen Eigenschaften nach Lagerung aus.

Die erfindungsgemäßen Versuche demonstrieren, daß verbesserte Kriechstromfestig-
keit und erhöhte Dauertemperaturfestigkeit mit den erfindungsgemäßen Polyamid-
zusammensetzungen erreicht werden kann. Auch die geringere Verfarbungsneigung
der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen wird eindrucksvoll bestätigt.

Beispiel 7:

Einsatz zur Herstellung von Polyamidfasern (PA6 und PA66).

Verarbeitungsverhalten: Stabilisierung durch 60 ppm Kupfer, 500 ppm Brom durch Zugabe von TTP-CuJ/Phosphat 1 bzw. MBI-CuJ/PDBS.

1. Keine Belagsbildung bei PA66 Faserherstellung, innerhalb 14 Tage keine Unterbrechung, Farbe gleichmäßig ohne Schwankungen.

2. Weiß eingefärbte PA6.12-Monophile: keine Störungen, gleichmäßige Farbe.

Im Gegensatz dazu treten bei herkömmlichen Kupferstabilisatoren in der Regel nach 1 bis 2 Tagen Fasermisse durch Ausblühen (plate out) von Kupferverbindungen auf.

Wärmealterungsbeständigkeit: stabilisiert wie oben

Prüfkriterium: bei Messung der Reißdehnung nach 4 Stunden bei 175°C dürfen die Werte nur um max. 5% abfallen (ASTM Norm).

Ergebnis: In allen Fällen erfüllt

Insbesondere eignen sich erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzungen zur Herstellung von Reifencord. Herkömmliche Stabilisatoren werden durch das sogenannte ENKA-Verfahren hergestellt. Dabei werden wässrige Lösungen von Stabilisatoren über Polyamidgranulat gesprüht, die Lösung dringt ein und das Granulat wird danach getrocknet. Ein schwerwiegender Nachteil der aus diesem Granulat hergestellten Reifencordmaterialien ist die Anwesenheit wasserlöslicher Kupferverbindungen, die, in Reifen, zu einer Migration in den den Reifencord umgebenden Kautschuk neigen. Dies führt zu einer beschleunigten Alterung des Reifens, da Kupfer als Gummigift wirkt, insbesondere gegenüber EPDM. Dieser Nachteil tritt bei den erfindungsgemäßen Polyamiden nicht auf.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.

2. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Halogenverbindung eine bromhaltige Verbindung ist.

3. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 1,5-15 beträgt.

4. Verwendung mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung in Kombination mit mindestens einer organischen Halogenverbindung zur Stabilisierung von Polyamiden.

5. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung umfassend das Mischen mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung sowie mindestens einer organischen Halogenverbindung mit mindestens einem Polyamid.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung und die mindestens eine organische Halogenverbindung in Form eines Masterbatch eingebracht werden.

7. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-Benzimidazolverbindung enthalten ist, welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.
8. Verwendung mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder einer Mercapto-Benzimidazolverbindung welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, zur Stabilisierung von Polyamiden.

Zusammenfassung

(Mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen stabilisierte Polyamidzusammensetzungen)

Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercapto-benzimidazolverbindung sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)